



1 / 1 Original Patent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002121058 A

(43) Date of publication of application: 23.04.2002

(51) Int. Cl. C04B 24/32

C04B 24/02, C04B 24/26, C08F299/02, C08L 55/00, C08L 71/02  
// C04B103:30

(21) Application number: 2000308072

(22) Date of filing: 06.10.2000

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: HAMADA DAISUKE  
MASANAKA MASAFUMI

## (54) ADMIXTURE FOR HYDRAULIC COMPOSITION

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an admixture giving a hydraulic composition which satisfies fluidity, viscosity, flowage retentivity and retarding property in a well-balanced state.

SOLUTION: The admixture for a hydraulic composition contains a polymer or copolymer obtained by polymerizing a monomer mixture containing (A) a compound having at least one phosphonic acid group (a1) and at least one polyoxyalkylene group (a2) and (B) an ethylenically unsaturated monomer having a polyoxyalkylene group with an average degree of polymerization of 20-300.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-121058  
(P2002-121058A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>*</sup> (参考)
C 0 4 B 24/32		C 0 4 B 24/32	A 4 J 0 0 2
24/02		24/02	4 J 0 2 7
24/26		24/26	E
			F
			Z
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-308072 (P2000-308072)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成12年10月6日 (2000.10.6)	(72) 発明者	浜田 大輔 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	正中 雅文 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(74) 代理人	100063897 弁理士 古谷 馨 (外4名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水硬性組成物用混和剤

(57) 【要約】

【課題】 流動性、粘性、流動保持性及び遅延性をバランスよく満たす水硬性組成物が得られる混和剤を提供する。

【解決手段】 (A) ホスホン酸基 (a 1) とポリオキシアルキレン基 (a 2) とをそれぞれ少なくとも一つ有する化合物、及び (B) 平均重合度 20~300 のポリオキシアルキレン基を有するエチレン性不飽和単量体を含む単量体混合物を重合して得られる重合体又は共重合体を含有する水硬性組成物用混和剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも一つのホスホン酸基 (a1) と、少なくとも一つのポリオキシアルキレン基 (a2) とを有する化合物又はその塩、及び (B) 平均重合度 20～300 のポリオキシアルキレン基を有するエチレン性不飽和単量体を含む単量体混合物を重合して得られる重合体又は共重合体を含有する水硬性組成物用混和剤。

【請求項2】 (A) / (B) 重量比が、(A) / (B) = 9.5 / 5 ~ 1 / 9.9 である請求項1記載の水硬性組成物用混和剤。

【請求項3】 (A) の基 (a1) と基 (a2) の個数の比率が、(a1) / (a2) ≥ 1 であり、且つ基 (a2) におけるオキシアルキレン基の平均重合度が 1 ~ 300 である請求項1又は2記載の水硬性組成物用混和剤。

【請求項4】 (B) が、平均重合度 20 ~ 300 のポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸エステル及び平均重合度 20 ~ 300 のポリオキシアルキレン基を有するアルケニル (炭素数 3 ~ 5) エーテルから選ばれる一種以上の単量体 (b1) と、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸もしくはその塩 (b2) とを含む単量体混合物を重合して得られる共重合体 (B1) である請求項1 ~ 3 の何れか1項記載の水硬性組成物用混和剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セメント等の水硬性組成物用の混和剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 コンクリート等の水硬性組成物の流動性、粘性、流動保持性及び遅延性を改善することを目的に、種々の混和剤が使用されているが、いまだこれらの物性をバランスよく満たす混和剤は見出されていない。

【0003】 これまで、ナフタレン系、メラミン系、ポリカルボン酸系へと分散剤の開発が進められ (特開昭 62-70250 号、特開昭 62-70252 号、特開昭 62-78137 号等)、更にポリカルボン酸系分散剤の保持性の改善等を目的として、特開平 8-12396 号、特開平 7-247150 号、特開平 10-81549 号等が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来報告されている方法で分散剤の保持性を改良すると、水硬性組成物におけるペースト粘性が高くなり、施工性の改良が必要となる。また、特表平 8-505082 号に開示されている、少なくとも一つのホスホン酸アミノアルキレン基と少なくとも一つのポリオキシアルキレン基とからなる化合物は、水硬性組成物に対し、低粘性で高い保持性を与えるが、極めて大きな凝結遅延性を示し、施工時間

の延長が問題となる。また、WO9947468A1 には、これらの化合物に低重合度ポリオキシエチレン基を有するポリカルボン酸系分散剤を配合することが開示されているが、流動保持と低粘性化と凝結遅延性のバランスが不十分であり、これらが適度にバランスされた水硬性組成物用混和剤が望まれている。

## 【0005】

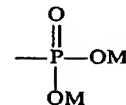
【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 少なくとも一つのホスホン酸基 (a1) と、少なくとも一つのポリオキシアルキレン基 (a2) とを有する化合物又はその塩 [以下、(A) 成分という]、及び (B) 平均重合度 20 ~ 300 のポリオキシアルキレン基を有するエチレン性不飽和単量体を含む単量体混合物を重合して得られる重合体又は共重合体 [以下、(B) 成分という] を含有する水硬性組成物用混和剤に関する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 <(A) 成分> (A) 成分は、ホスホン酸基 (a1) を少なくとも一つ有する。ホスホン酸基 (a1) は、下記一般式で表されるものであり、化合物中でリン酸エステル結合を形成していてもよい。

## 【0007】

## 【化1】



【0008】 [Mは、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基又は水酸基が置換していてもよいモノ、ジ、トリアルキル (炭素数 2 ~ 5) アンモニウム基である。]

【0009】 また、(A) 成分は、少なくとも一つのポリオキシアルキレン基 (a2) を有する。該ポリオキシアルキレン基 (a2) において、オキシアルキレン基の平均重合度、すなわち平均付加モル数は 1 ~ 300、更に 5 ~ 200 が好ましい。オキシアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 4 のものが好ましく、オキシエチレン基、オキシプロピレン基又はこれらの混合がより好ましく、オキシエチレン基が最も好ましい。なお、オキシエチレン基とオキシプロピレン基の混合の場合、オキシエチレン基の平均重合度 (以下、EOp と表記) とオキシプロピレン基の平均重合度 (以下、POp と表記) の比率は、EOp / [EOp + POp] = 0.3 ~ 1、更に 0.75 ~ 1 が好ましい。

【0010】 また、(A) 成分は、ポリオキシアルキレン基 (a2) を分子中に 1 ~ 5 個、更に 1 ~ 2 個、特に 1 個有することが好ましく、(A) 成分における基 (a1) と基 (a2) の個数の比率は、(a1) / (a2) ≥ 1 が好ましく、5 ≥ (a1) / (a2) ≥ 1 がより好ましく、(a1) / (a2) = 1 又は 2 が特に好まし

く、(a1)/(a2)=2が最も好ましい。

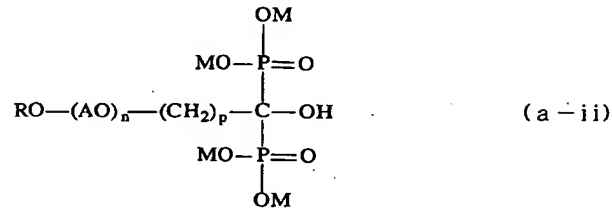
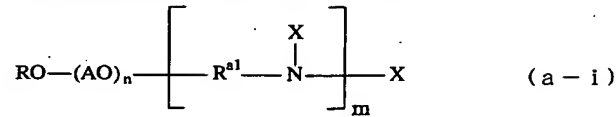
\*は(a-i)、(a-ii)の化合物が好ましい。

【0011】(A)成分としては、下記一般式(a-

【0012】

i)~(a-iii)で表される化合物が好ましく、更に\*

【化2】

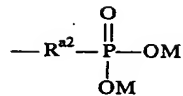


【0013】【式中、

X:-R、

【0014】

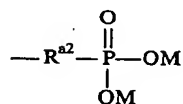
【化3】



【0015】RO-(AO)<sub>n</sub>-R<sup>a1</sup>-であり、少なくとも1つは

【0016】

【化4】



【0017】である

R: 水素原子又は炭素数1~18の炭化水素基、好ましくはアルキル基、特に好ましくはメチル基、最も好ましくはRは水素原子又はメチル基

AO: 炭素数2~3のオキシアルキレン基

n: 平均重合度であり、1~300、好ましくは5~200の数

R<sup>a1</sup>、R<sup>a2</sup>: 同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1~5のアルキレン基

m: 1~6

p: 0~5、好ましくは0の整数

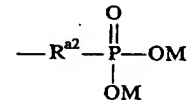
M: 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基又は水酸基が置換していてもよいモノ、ジ、トリアルキル

20 (炭素数2~5)アンモニウム基、好ましくは水素原子、Na、K、NH<sub>4</sub>、モノ、ジ、トリエタノールアンモニウムを示す。】。

【0018】一般式(a-i)において、Xは

【0019】

【化5】



30

【0020】が好ましく、更にはm=1~3、特にm=1が好ましく、R<sup>a1</sup>は炭素数2のアルキレン基、R<sup>a2</sup>は炭素数1のアルキレン基が好ましい。

【0021】<(B)成分>(B)成分としては、平均重合度20~300のポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸エステル及び平均重合度20~300のポリオキシアルキレン基を有するアルケニル(炭素数3~5)エーテルから選ばれる一種以上の単量体(b1)と、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸もしくはその塩(b2)とを含む単量体混合物を重合して得られる共重合体(B1)が好ましい。単量体(b1)としては、平均重合度20~300のポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸エステルが好ましい。単量体(b1)、(b2)はそれぞれ2種以上を併用してもよい。

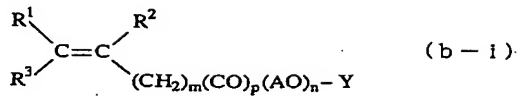
【0022】該共重合体(B1)は、下記の一般式(b-i)で表される単量体の少なくとも1種(bi)と下記の一般式(b-ii)で表される単量体の少なくとも1種(bii)とを共重合させて得られるものが好ましい。

50 単量体(bi)、(bii)はそれぞれ2種以上を併用し

てもよい。

【0023】

【化6】



【0024】〔式中、

$\text{R}^1, \text{R}^2$  : 水素原子又はメチル基

$m$  : 0~2の数

$\text{R}^3$  : 水素原子又は $-\text{COO}(\text{AO})_n\text{X}$

$p$  : 0又は1の数

$\text{AO}$  : 炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシシチレン基

$n$  : 平均重合度であり20~300、好ましくは50~150の数

$\text{Y}$  : 水素原子又は炭素数1~18のアルキル基を表す。]

【0025】

【化7】



【0026】〔式中、

$\text{R}^4 \sim \text{R}^6$  : 水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{m1}\text{COOM}^2$ であり、 $(\text{CH}_2)_{m1}\text{COOM}^2$ は $\text{COOM}^1$ 又は他の $(\text{CH}_2)_{m1}\text{COOM}^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の $\text{M}^1, \text{M}^2$ は存在しない。

$\text{M}^1, \text{M}^2$  : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基又は水酸基が置換していてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~5)アンモニウム基  
 $m1$  : 0~2の数を表す。]

【0027】一般式(b-i)で表される単量体(b-i)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸との(ハーフ)エステル化物や、3-メチル-3-ブテニルアルコール、(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、3-メチル-3-ブテニルアルコール、(メタ)アリルアルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が挙げられる。 $\text{R}^3$ は水素原子が好ましく、 $p$ は1が好ましく、 $m$ は0が好ましい。 $\text{AO}$ はオキシエチレン基が好ましい。単量体(b-i)としては、アルコキシ、特にメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物がより好ましい。

(4)

2002-121058

【0028】また、一般式(b-ii)で表される単量体(b-ii)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは塩、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、更に好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0029】単量体(b-i)と単量体(b-ii)のモル比は、 $(b-ii)/(b-i)=40/60 \sim 99/1$ 、更に $60/40 \sim 95/5$ が好ましい。

【0030】エチレン性不飽和単量体を含む単量体混合物、好ましくは単量体(b-i)と単量体(b-ii)を含む単量体混合物の重合反応は、無溶媒で又は溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素； $n$ -ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を挙げることができる。これらの中でも、取り扱いが容易で、単量体、重合体の溶解性の点から、水、低級アルコールが好ましい。

【0031】重合反応においては、重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、ニトリル系化合物、アゾ系化合物、ジアゾ系化合物、スルフィン酸系化合物等を挙げることができる。重合開始剤の添加量は、全単量体の合計に対して0.05~50モル%が好ましい。

【0032】重合反応においては、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、低級アルキルメルカプタン、低級メルカプト脂肪酸、チオグリセリン、チオリソ酸、2-メルカプトエタノール等を挙げることができる。重合反応の反応温度は、0~120℃が好ましい。

【0033】得られた重合体又は共重合体は、必要に応じて、脱臭処理をすることができる。特に連鎖移動剤としてメルカプトエタノール等のチオールを用いた場合には、不快臭が重合体中に残存しやすいため、脱臭処理をすることが望ましい。

【0034】(B)成分の重合体又は共重合体がポリカルボン酸系重合体の場合、酸型のままでもセメント用分散剤として適用することができるが、酸性によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アミン、モノ、ジ、トリアルカノール(炭素数2~

8) アミン等を挙げることができる。(メタ)アクリル酸系重合体をセメント用分散剤として使用する場合は、一部又は完全中和することが好ましい。

【0035】(B)成分の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算、カラム：G4000PWL+G2500PWL（東ソー（株）製）、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液／アセトニトリル＝7／3（体積比）〕は、十分な分散性を得るため、1千～20万が好ましく、1万～10万がより好ましく、2万5千～8万が特に好ましい。

【0036】なお、(B)成分を製造するにあたり、更に、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、(メタ)アクリル酸アルキル（水酸基を有していてもよい炭素数1～12のもの）エステル、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ホスホエチルメタクリレート、スルホエチルメタクリレート、平均重合度20未満又は300超のポリオキシアルキレン基を有するエチレン性不飽和単量体等の共重合可能な単量体を併用してもよい。これらは全単量体中50重量%以下、更に30重量%以下の比率で使用できるが、0重量%が好まし

【0037】＜水硬性組成物用混和剤＞本発明において、(A)成分と(B)成分の重量比は、(A)／(B)＝95／5～1／99が好ましく、70／30～10／90がより好ましく、50／50～20／80がより好ましい。

【0038】本発明の混和剤には、消泡性の観点から消泡剤を併用することが好ましく、消泡剤としては、

(1) メタノール、エタノール等の低級アルコール系、  
(2) ジメチルシリコンオイル、フルオロシリコンオイル等のシリコン系、(3) 鉱物油と界面活性剤の配合品等の鉱物油系、(4) リン酸トリブチル等のリン酸エステル系、(5) オレイン酸、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレン／ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル等の脂肪酸又はそのエステル系、(6) ポリプロピレングリコール、ポリエチレン／ポリプロピレングリコールアルキルエーテル等のノニオン系が挙げられる。

好ましくは(4)リン酸エステル系、(5)脂肪酸又はそのエステル系であり、更に好ましくはポリエチレン／ポリプロピレングリコール脂肪酸エステルである。消泡剤の添加量は、(B)成分100重量部（固形分）に対し0.01～10重量部が好ましく、0.05～5重量部が更に好ましく、0.1～3重量部が特に好ましい。

【0039】また、本発明の混和剤は、高性能減水剤、AE剤、遅延剤、気泡剤、防水剤、防腐剤等の各種添加剤（材）を含有してもよい。これらは当業界で公知のものが用いられる。更に、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム、石粉等の微粉末を配合してもよい。

【0040】本発明の水硬性組成物用混和剤と、セメント、細骨材、更に粗骨材等から水硬性組成物が得られる。本発明の混和剤は、水硬性組成物中の水硬性粉体（好ましくはセメント）に対して0.01～3.0重量%（固形分として）、特に0.05～1.0重量%の比率で配合するのが好ましい。水硬性組成物の用途も、気泡（軽量）コンクリート、重量コンクリート、防水コンクリート、モルタル、ホットミックスコンクリート、水中不分離コンクリート、プレパックドコンクリート、トレミーコンクリート、グラウト、鋼管充填用コンクリート、寒中コンクリート、暑中コンクリート、セルフベリング材、プラスター、石炭・水スラリー用、石膏・水スラリー用、副生石膏・水スラリー用等、限定されるものではない。

【0041】

【実施例】製造例1

特表平8-505082号の実施例に準じて、不活性雰囲気下、エタノールアミンの無水テトラヒドフラン溶液にジフェニルメチルカリウム等の塩基を加えた後、アルキレンオキシド（以下、AOと表記する）付加（AOの種類、平均重合度は表1の通り）を行い、得られたAO付加物と2倍モル量のリン酸混合物に、塩酸存在下ホルムアルデヒドを添加、反応させて表1に示す種々の目的物を得た。

【0042】

【表1】

	一般式(a-i)中の構造							
	R	AO	n	m	R <sup>a1</sup>	X	R <sup>a2</sup>	M
MEADP-1	H	EO	5	1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-R <sup>a2</sup> -PO(OM) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H
MEADP-2	H	EO	10	1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-R <sup>a2</sup> -PO(OM) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H
MEADP-3	H	EO	25	1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-R <sup>a2</sup> -PO(OM) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H
MEADP-4	H	EO	50	1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-R <sup>a2</sup> -PO(OM) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H
MEADP-5	H	EO	100	1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-R <sup>a2</sup> -PO(OM) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H
MEADP-6	H	EO	150	1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-R <sup>a2</sup> -PO(OM) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H
MPADP-1	H	EO40/PO10 (ランダム)	50	1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-R <sup>a2</sup> -PO(OM) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H
MPADP-2	H	EO25/PO25 (ランダム)	50	1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-R <sup>a2</sup> -PO(OM) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H
MPADP-3	H	EO10/PO40 (ランダム)	50	1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-R <sup>a2</sup> -PO(OM) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H
MPADP-4	H	EO12/PO25/EO13 (ブロック)	50	1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-R <sup>a2</sup> -PO(OM) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	H

【0043】(注)表中、EOはオキシエチレン基、P  
Oはオキシプロピレン基であり、それぞれの次の数字  
は、それぞれの平均重合度である(以下同様)。

#### 【0044】製造例2

ガラス製反応容器に、メトキシポリオキシアルキレングリ  
コール(AOの種類、平均重合度は表3の通り)10  
00gと、白金触媒/C担体100gと水9000gを  
仕込み、酸素を吹き込みながら70℃で24時間加熱攪  
拌した。触媒を濾過した後、減圧濾過により水分を1%  
以下にして、メトキシポリオキシアルキレンカルボン酸  
を得た。このメトキシポリオキシアルキレンカルボン酸  
を2.7モル、亜リン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>)を2.3モル、ス  
ルホラン(溶媒)290gを反応容器に投入し、85~  
90℃で溶融した。ここへ、塩化リン(PCl<sub>3</sub>)25  
0gを滴下し、90℃で25時間反応させた後、過剰の  
塩酸を加え100℃で11時間加水分解して、表2に示  
す種々のメトキシポリオキシアルキレンジホスホン酸を  
得た。

【0045】

【表2】

	一般式(a-ii)中の構造				
	R	AO	n	p	M
MEDP-1	CH <sub>3</sub>	EO	5	O	H
MEDP-2	CH <sub>3</sub>	EO	10	O	H
MEDP-3	CH <sub>3</sub>	EO	25	O	H
MEDP-4	CH <sub>3</sub>	EO	50	O	H
MEDP-5	CH <sub>3</sub>	EO	100	O	H
MEDP-6	CH <sub>3</sub>	EO	150	O	H
MPDP-1	CH <sub>3</sub>	EO40/PO10 (ランダム)	50	O	H
MPDP-2	CH <sub>3</sub>	EO25/PO25 (ランダム)	50	O	H
MPDP-3	CH <sub>3</sub>	EO10/PO40 (ランダム)	50	O	H
MPDP-4	CH <sub>3</sub>	EO12/PO25/EO13 (ブロック)	50	O	H

#### 【0046】製造例3

ガラス製反応容器内に3モルのメトキシポリオキシアル  
キレングリコール(AOの種類、平均重合度は表2の通  
り)と1モルの無水リン酸(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を投入し、80℃  
に加熱し、この温度で24時間溶融攪拌し、表3に示す  
種々の生成物を得た。なお、反応終点は多段階酸価滴定  
によって確認した。

【0047】

【表3】

	一般式(a-iii)中の構造			
	R	AO	n	M
MEP-1	CH <sub>3</sub>	EO	5	H
MEP-2	CH <sub>3</sub>	EO	10	H
MEP-3	CH <sub>3</sub>	EO	25	H
MEP-4	CH <sub>3</sub>	EO	50	H
MEP-5	CH <sub>3</sub>	EO	100	H
MEP-6	CH <sub>3</sub>	EO	150	H
MPP-1	CH <sub>3</sub>	EO20/PO5 (ランダム)	25	H
MPP-2	CH <sub>3</sub>	EO13/PO12 (ランダム)	25	H
MPP-3	CH <sub>3</sub>	EO5/PO20 (ランダム)	25	H
MPP-4	CH <sub>3</sub>	EO5/PO12/EO8 (ブロック)	25	H

【0048】(B)成分として下記表4のものをを用いた。表4中、Mwは重量平均分子量である。なお、

(B)成分としての共重合体には、すべて脂肪酸エステル系消泡剤(フォームレックス797、日華化学社)を0.5重量%(対共重合体固形分)添加した。

【0049】

【表4】

記号	組成	Mw
b-1	メタノールEO <sub>116</sub> ・メタクリル酸モノエステル/アクリル酸Na =14.8/85.2(モル比、以下同様)	75000
b-2	メタノールEO <sub>50</sub> ・メタクリル酸モノエステル/メタクリル酸Na =20.1/79.9	59000
b-3	メタノールEO <sub>25</sub> ・メタクリル酸モノエステル/メタクリル酸Na =25.7/74.3	28000
b-4	メタノールEO <sub>31</sub> ・メタクリル酸モノエステル/メタクリル酸Na /メタリルスホン酸Na=27.2/63.3/9.5	45000
b-5	ホリオキシエチレン(EO <sub>33</sub> )モノアリルモノメチルエーテル/ホリ オキシエチレン(EO <sub>33</sub> )ジアリルエーテル/マレイン酸Na=44.9/4.1/51.0	62000
b-6	メタノールEO <sub>115</sub> ・メタクリル酸モノエステル/メタクリル酸Na /アクリル酸メチル=5/40/55	52000
b-7	製造例4により得られた共重合体混合物	—
b-8	メタノールEO <sub>9</sub> ・メタクリル酸モノエステル/メタクリル酸Na =42.1/57.9	42000
b-9	ホリアクリル酸(Mw4000)とメタノールEO <sub>17</sub> 付加物の エステル(エステル化率46%)	—

【0050】なお、b-7は、以下の製造例4により得られたものである。

【0051】製造例4

(1)単量体

単量体として下記のものを用い、下記製造方法により、

(7)

2002-121058

共重合体混合物を製造した。

・A-1:メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(EOp=9、重量平均分子量496)

・A-2:メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(EOp=120、重量平均分子量5380)

・B-1:メタクリル酸

(2)共重合体混合物の製造

ガラス製反応容器に水1107重量部を仕込み、窒素雰囲気下で70℃まで昇温した。次に、単量体A-1を179重量部、単量体A-2を343重量部、単量体B-1を101重量部、水を281重量部混合した単量体混合液(1)と10%-2-メルカプトエタノール水溶液41.0重量部と10%-過硫酸アンモニウム水溶液36.5重量部の3液を同時に55分間滴下し共重合反応を行い、ついで、この反応系に単量体A-1を76重量部、単量体A-2を124重量部、単量体B-1を25.7重量部、水を103重量部混合した単量体混合液(2)と10%-2-メルカプトエタノール水溶液12.0重量部と10%-過硫酸アンモニウム水溶液10.8重量部の3液を同時に20分間滴下し共重合反応を行い、更に、単量体A-1を62重量部、単量体A-2を94重量部、単量体B-1を15重量部、水を78重量部混合した単量体混合液(3)と10%-2-メルカプトエタノール水溶液18重量部と10%-過硫酸アンモニウム水溶液7.2重量部の3液を同時に15分間滴下し共重合反応を行い、合計90分間の反応を行った。滴下終了後、同温で1時間熟成し、10%-過硫酸アンモニウム水溶液27.3重量部を10分間かけて滴下した後、70℃で2時間熟成させ重合反応を完結させた。更に48%水酸化ナトリウム水溶液59重量部を加えて中和し、共重合体混合物を得た。

【0052】実施例

表1~3の(A)成分と、表4の(B)成分を用いて混合物を調製し、以下の試験を行った。

【0053】(1)コンクリート配合

W=320g(水道水)

C=800g(普通ポルトランドセメント、比重=3.16)

S=1500g(君津産丘砂)

40 W/C=40%。

【0054】(2)評価項目

(2-1)粘性

モルタルミキサーを使用して、上記配合成分を混練(63rpm、120秒)し、コンクリートを調製する。その際、モルタルフローが220mmになるように混合物の量を調節した。このコンクリートから目開き5mmの篩で粗骨材を分離して得たモルタルを、ステンレス鋼

(SUS304)を加工して作製した図1の形状の装置に、下部排出開口を閉じた状態で充填し上部投入開口の面で擦り切った後、下部排出開口を開放してモルタルを



自然流下させ、上部投入開口から目視で観察したときにモルタルの少なくとも一部に孔が確認されるまでの時間（流下時間）を測定し、これを粘性の評価に用いた。流下時間が短いほどコンクリートの粘性が低い。

#### 【0055】（2-2）保持率

上記（2-1）において、モルタル練り始めから90分後のモルタルフロー値（ $F_{90}$ ）を測定し、初期フロー値（ $F_0$ ）に対する百分率〔 $(F_{90}/F_0) \times 100$ 〕で保持率（%）を算出した。

#### 【0056】（2-3）凝結時間

カロリーメーターを使用して、第一水和発熱ピーク時間\*

\*を測定し、凝結時間とした。

#### 【0057】（3）判定基準

上記（2）の結果は下記表5の基準で判定し、合計点で総合評価した。その結果を表6、7に示す。総合評価の点数が12以上であれば、全ての要求性能に対して良好な結果が得られていることを示し、11以下の場合は何れかの要求性能に問題あるか、性能が不十分であることを示す。

#### 【0058】

#### 10 【表5】

	評価点					
	0	1	2	3	4	5
粘性 (流下時間)	11秒以上	10秒以上 11秒未満	9秒以上 10秒未満	8秒以上 9秒未満	7秒以上 8秒未満	7秒未満
保持率	50%未満	50%以上 60%未満	60%以上 70%未満	70%以上 80%未満	80%以上 90%未満	90%以上
凝結時間	1000分以上	900分以上 1000分未満	800分以上 900分未満	700分以上 800分未満	600分以上 700分未満	600分未満

#### 【0059】

#### 【表6】

15

		(a)成分	(b)成分	(a)/(b) 重量比	添加量 (%)	粘性	保持率	凝結 時間	総合 評価
実施例	1	MEADP-1	b-1	30／70	0.4	5	5	2	12
	2	MEADP-2	b-1	30／70	0.34	5	5	3	13
	3	MEADP-3	b-1	30／70	0.28	5	5	4	14
	4	MEADP-4	b-1	30／70	0.24	5	5	4	14
	5	MEADP-5	b-1	30／70	0.31	5	5	4	14
	6	MEADP-6	b-1	30／70	0.33	4	5	4	13
	7	MPADP-1	b-1	30／70	0.24	5	5	4	14
	8	MPADP-2	b-1	30／70	0.22	5	5	4	14
	9	MPADP-3	b-1	30／70	0.3	4	5	4	13
	10	MPADP-4	b-1	30／70	0.22	5	5	4	14
	11	MEP-1	b-1	30／70	0.34	5	5	2	12
	12	MEP-2	b-1	30／70	0.32	5	5	3	13
	13	MEP-3	b-1	30／70	0.3	5	5	3	13
	14	MEP-4	b-1	30／70	0.34	5	5	3	13
	15	MEP-5	b-1	30／70	0.36	4	5	3	12
	16	MEP-6	b-1	30／70	0.4	4	5	3	12
	17	MPP-1	b-1	30／70	0.3	5	5	3	13
	18	MPP-2	b-1	30／70	0.28	5	5	3	13
	19	MPP-3	b-1	30／70	0.34	4	5	3	12
	20	MPP-4	b-1	30／70	0.27	5	5	3	13
	21	MEDP-1	b-1	30／70	0.35	5	5	2	12
	22	MEDP-2	b-1	30／70	0.3	5	5	3	13
	23	MEDP-3	b-1	30／70	0.25	5	5	4	14
	24	MEDP-4	b-1	30／70	0.2	5	5	4	14
	25	MEDP-5	b-1	30／70	0.24	5	5	4	14
	26	MEDP-6	b-1	30／70	0.28	4	5	4	13
	27	MPDP-1	b-1	30／70	0.19	5	5	4	14
	28	MPDP-2	b-1	30／70	0.18	5	5	4	14
	29	MPDP-3	b-1	30／70	0.24	4	5	4	13
	30	MPDP-4	b-1	30／70	0.22	5	5	4	14

【0060】

【表7】

		(a)成分	(b)成分	(a)/(b) 重量比	添加量 (%)	粘性	保持率	凝結 時間	総合 評価
実施例	31	MEDP-4	b-1	10／90	0.12	4	3	5	12
	32	MEDP-4	b-1	50／50	0.28	5	5	3	13
	33	MEDP-4	b-1	70／30	0.36	5	5	2	12
	34	MEDP-4	b-1	90／10	0.44	5	5	2	12
	35	MPDP-2	b-2	30／70	0.25	5	5	2	12
	36	MEADP-4	b-3	30／70	0.27	5	5	2	12
	37	MPADP-2	b-4	30／70	0.3	5	5	2	12
	38	MPADP-4	b-5	30／70	0.36	5	5	2	12
	39	MEP-3	b-6	30／70	0.32	5	5	2	12
40	MEDP-3	b-7	30／70	0.21	5	5	3	13	
比較例	1	MPDP-2	b-8	30／70	0.3	5	5	0	10
	2	MPDP-2	b-9	30／70	0.36	5	5	0	10
	3	—	b-1	0／100	0.1	3	2	5	10
	4	—	b-2	0／100	0.12	4	2	3	9
	5	—	b-3	0／100	0.14	4	2	3	9
	6	—	b-8	0／100	0.2	4	2	2	8
	7	MPADP-2	—	100／0	0.44	5	5	0	10
	8	MEP-3	—	100／0	0.56	5	5	0	10
	9	MPDP-4	—	100／0	0.42	5	5	0	10
	10	サッカロース	b-1	20／80	0.24	2	3	3	8
	11	混和剤A	b-1	30／70	0.24	2	4	4	10

【0061】比較例11の混和剤Aは、以下の製造例550により製造された共重合体からなる混和剤である。

## 【0062】製造例5

攪拌機付き反応容器に水26モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。メトキシポリエチレングリコール・メタクリル酸エステル(EOP=130)を0.05モルとアクリル酸メチルを0.95モルとを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.1モルの三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75℃)で熟成する。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素0.2モルを30分かけて滴下し、2時

間同温度(95℃)で熟成終了後、分子量20,000の共重合体を得た。

## 【0063】

【発明の効果】本発明の混和剤によれば、流動性、粘性、流動保持性及び遅延性をバランスよく満たす水硬性組成物が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

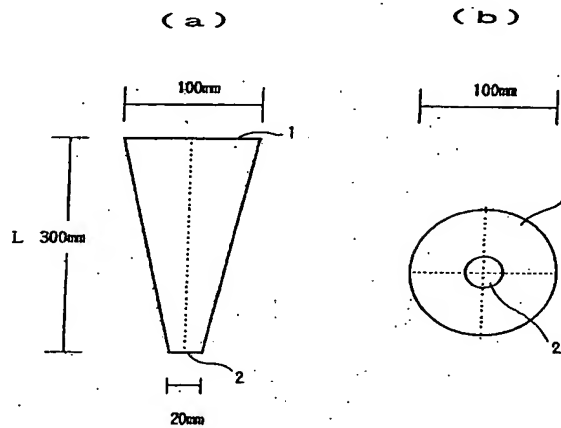
【図1】実施例で流下時間の測定に用いた装置を示す概略図

## 【符号の説明】

1…上部投入開口

2…下部排出開口

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08F 299/02

C08L 55/00

71/02

// C04B 103:30

識別記号

F I

C08F 299/02

C08L 55/00

71/02

C04B 103:30

テマコード (参考)

Fターム (参考) 4J002 BQ00X CH05W FD310 GL00  
4J027 AC03 AC04 AC06 AC07 AJ01  
BA04 BA05 BA06 BA07 BA08  
BA13 BA14 CB02 CB03 CB09  
CD09

BEST AVAILABLE COPY